

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-301921

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl<sup>6</sup>

C 0 8 F 10/00  
4/658

識別記号

M J F  
M F G

序内整理番号

9053-4 J  
9053-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平4-131396

(22)出願日

平成4年(1992)4月27日

(71)出願人 390007227

東邦チタニウム株式会社  
東京都港区港南2丁目13番31号

(72)発明者 片岡 拓雄

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎511-3-205

(72)発明者 寺野 稔

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎511-3-103

(72)発明者 丸山 健康

神奈川県横須賀市小矢部1-1-8

(54)【発明の名称】 超高分子量ポリエチレン製造用固体触媒成分

(57)【要約】

【目的】エチレンの重合に供した際、高活性に作用し、粒径が小さく、粒度分布が狭くかつ嵩密度の高い超高分子量ポリエチレンを高収率で得られる固体触媒成分を提供する。

【構成】ジエトキシマグネシウムとテトラブトキシチタンを加熱混合することによって得られる均一溶液を、20~10°Cの温度を保持した炭化水素溶媒の存在下で、四塩化ケイ素と接触させた後昇温し、40°C以上該炭化水素溶媒の沸点以下の温度で反応させることにより生成する微粒状固体組成物を、芳香族ジカルボン酸ジエステルの共存下、四塩化チタンと接触させ、40~130°Cの温度域で処理する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ジエトキシマグネシウムと  
 (b) テトラブロキシチタンを加熱混合することによって得られる均一溶液を、(c) 炭化水素溶媒の存在下に  
 (d) 四塩化ケイ素と-20~10°Cの温度域で接触させた後昇温し、40°C以上該炭化水素溶媒の沸点以下で反応させることにより生成する微粒状固体組成物を、(e) 芳香族ジカルボン酸ジエステルの共存下、(f) 四塩化チタンと接触させ、かかる後に40~130°Cの温度域で処理することによって得られることを特徴とする超高分子量ポリエチレン製造用固体触媒成分。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエチレンの重合に供した際、平均分子量が約150万以上を示す超高分子量ポリエチレンを高収率で得られる超高分子量ポリエチレン製造用固体触媒成分に関する。

## 【0002】

【従来の技術】超高分子量ポリエチレンは汎用ポリエチレンと較べると著しく粘度が高いので成形加工性が悪いとされている。この成形加工性を向上させるためにはポリエチレンパウダーの粒径が小さく、その粒度分布が狭くかつ嵩密度が高いこと等の特性を求められ、併せて触媒成分当りの重合体の収量が高いという通常の触媒性能も必要不可欠である。

【0003】このような超高分子量ポリエチレンを得るために適切な固体触媒成分、有機アルミニウム化合物を選択することが必要であることは知られている。とり分け固体触媒成分については従来数多くの改良がなされ、提案されている。その主流を占めるものがハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化チタンを必須成分とし、必要に応じてケイ素化合物等の電子供与性化合物から構成されているものであるが、ハロゲン化マグネシウムの中でも特に一般的に用いられている塩化マグネシウムに含有される塩素と同様、生成重合体に悪影響を及ぼすと共に、使用される機器の腐食などに問題が残るため、実質的に塩素の影響を無視し得るほどの高活性が要求されたり、或いは塩化マグネシウムそのものの濃度を低く抑えるなど、未解決な部分を残していた。

【0004】そこで出発物質として塩化マグネシウムを用いないものとして特開平2-70710号公報においては、マグネシウムの含酸素無機化合物、ハロゲン化アルミニウムエーテラート及びチタン化合物を必須成分として構成する固体触媒成分が提案されている。

【0005】同公報によれば超高分子量ポリエチレン製造方法に用いられた固体触媒成分として優れた特性を有しているが、触媒成分当りの重合体の収量(触媒活性)が低く、一段の改善が望まれるものであった。

【0006】本発明者らは、特開平3-24103号において、ジエトキシマグネシウムを、脂肪族ジハロゲン化炭

2

化水素の存在下に芳香族ジカルボン酸ジエステル及び四塩化チタンと、二段階処理することによって得られる固体触媒成分を提案し、平均分子量が200万以上の超高分子量ポリエチレンを高収率で得ることに成功している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】然しそれ、本発明者らの開発した前記固体触媒成分を用いることによって得られたポリエチレンは、平均粒径が小さく、その触媒成分当りの重合体の収量(触媒活性)においても優れた特性を示したが、粒度分布や嵩密度の点においては充分とはいえない、更に改善すべき余地を残していた。本発明者らは斯る従来技術に残された課題、即ちハロゲン化マグネシウムを用いることなく、粒径が小さく、粒度分布の狭いかつ嵩密度の高い超高分子量ポリエチレンを高活性に得られる固体触媒成分を開発するために鋭意検討を重ねた結果、固体触媒成分調製時の中間体組成物を微粒状とすることにより、目的とする固体触媒成分が得られるとの知見に基づき本発明を完成するに至った。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a) ジエトキシマグネシウムと(b) テトラブロキシチタンを加熱混合することによって得られる均一溶液を、(c) 炭化水素溶媒の存在下に(d) 四塩化ケイ素と-20~10°Cの温度域で接触させた後昇温し、40°C以上該炭化水素溶媒の沸点以下の温度域で反応させることにより生成する微粒状固体組成物を、(e) 芳香族ジカルボン酸ジエステルの共存下、(f) 四塩化チタンと接触させ、かかる後に40~130°Cの温度域で処理することによって得られることを特徴とする超高分子量ポリエチレン製造用固体触媒成分を提供するものである。

【0009】本発明において使用される(c) 炭化水素溶媒(以下単に(c) 物質といふことがある。)としてはヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の常温で液体の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の常温で液体の芳香族炭化水素が挙げられる。

【0010】本発明において使用される(e) 芳香族ジカルボン酸ジエステル(以下単に(e) 物質といふことがある。)としては、フタル酸ジエステル類が好ましく、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジプロピルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、エチルブチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、エチルプロピルフタレート、イソオクチルフタレート等を挙げることができる。

【0011】本発明における(a) ジエトキシマグネシウム(以下単に(a) 物質といふことがある。)と(b) テトラブロキシチタン(以下単に(b) 物質といふことがある。)との均一溶液は、(a) 物質と(b) 物質とを攪拌下、50~150°Cの温度域で10分以上、好ましくは1時間以上混合接触することにより形成する。こ

の際の(a)物質及び(b)物質の使用量比は任意であるが、通常(a)物質1gに対し、(b)物質は0.5~2.0gの範囲で用いることが好ましい。また、形成される均一溶液は高粘度を有するが、操作の容易性を考慮してヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性有機溶媒で希釈して用いることが望ましい。

【0012】斯くの如くして得られた均一溶液を、(c)炭化水素溶媒(以下単に(c)物質ということがある。)の存在下、(d)四塩化ケイ素(以下単に(d)物質ということがある。)と接触後反応させることによって微粒状固体組成物を生成させるが、この際の各物質の使用割合は特に限定されないが、通常(c)物質は(a)物質1g当たり5ml~100ml、(d)物質は(c)物質1ml当たり0.05ml~5mlの範囲で用いられる。

【0013】また、該均一溶液と(d)物質との接触は(c)物質の存在下、-20~10°Cの温度域で(d)物質中に徐々に滴下する方法で行なわれる。均一溶液の滴下終了後昇温し、40°C以上(c)物質の沸点以下の温度域で反応させることにより、微粒状固体組成物を生成させるが、反応時間は10分~100時間である。この際該均一溶液と(d)物質との接触温度が10°C以上になったり、

接触終了後の反応温度が40°C以下の場合は、均一性の高\* この際用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式R-A1X (式中R

10

20

30

40

\*い微粒状固体組成物を得ることが難しく、結果として所期の目的を達成するに足る固体触媒成分が調製できなくなる。

【0014】該微粒状固体組成物は、必要に応じヘアタン等の不活性有機溶媒で洗浄後、(e)物質の共存下、(f)四塩化チタン(以下単に(f)物質ということがある。)と接触処理することにより、本発明の固体触媒成分となる。この際の各物質の使用割合は通常(a)物質1gに対し、(e)物質は0.1~1.0g、(f)物質は0.1~1.0mlの範囲で用いられる。(f)物質は接触処理に際し、ヘキサン、ヘプタン、デカン、トルエン、キシレン等の炭化水素溶媒で希釈して用いてもよく、また、(f)物質による接触処理を繰返し行なうことも妨げない。

【0015】接触処理温度は40~130°Cの範囲であり、接触処理時間は10分~100時間の範囲で適宜に定められる。以上の如くして調製された固体触媒成分はヘアタン等の不活性有機溶媒で洗浄することも可能であり、洗浄後のそのまで或いは洗浄後乾燥した後、有機アルミニウム化合物と組み合わせて超高分子量ポリエチレン製造用の重合触媒を形成する。

【0016】

n 3-n

※グネシウム100gおよびテトラブロキシチタン124mlを装入して懸濁状態とし、130°Cで6時間攪拌しながら処理することにより粘度の高い均一溶液を得た。これを90°Cまで冷却後、90°Cに予め加熱したトルエン800mlを加え、1時間攪拌することにより無色透明な均一溶液を得た。この均一溶液90mlを、攪拌機を具備した500mlの丸底フラスコに装入した0°Cのn-ヘアタン150mlおよび四塩化ケイ素50ml中に、系内の温度を0°Cに保ちつつ、攪拌数300rpmで1時間かけて滴下した。その後、1時間かけて55°Cまで昇温し、1時間反応させることにより白色の微粒状固体組成物を得た。次いで、室温のn-ヘアタン200mlで5回洗浄し、上澄み液を除去した後、トルエン40mlを加え0°Cに冷却した。この中に、四塩化チタン20mlを1時間かけて滴下し、ジーニーブチルフタレートを1.5ml添加した後、3時間かけて110°Cまで昇温し、2時間処理を行なった。最後に、室温のn-ヘアタン100mlで7回洗浄することにより約10gの固体触媒成分を得た。この固体触媒成分中のチタン含有量は3.3重量%であった。

【0020】<重合>エチレンガスで完全に置換された内容積1500mlの攪拌装置付きステンレス製オートクレープにn-ヘアタン700mlを装入し、20°Cにおいてエチレンガス雰囲気下に保ちつつトリエチルアルミニウム0.70mmolを装入した。次いで70°Cに昇温後、前記固体触媒成分をチタン原子として0.0052mmol装入し、系内の圧力が4kg/cm<sup>2</sup>・Gになるようにエチレンを供給しつつ3時間

は炭化水素基、Xはハロゲン原子1≤n≤3である。)で表されるものであり、具体的にはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。尚、これ等有機アルミニウム化合物を二種以上混合して用いることも可能である。

【0017】重合触媒を形成する際の有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒成分中のチタン原子のモル当りモル比で1~1000の範囲である。重合温度は0~150°C、重合圧力は0~100kg/cm<sup>2</sup>・Gである。また、重合に際してエステル類、ケトン類、アミン類、Si-O-C結合を有するケイ素化合物等の電子供与性化合物を添加使用することも可能である。

【0018】

【作用】本発明の固体触媒成分を用いてエチレンの重合を行なった場合、製造されたポリエチレンは平均分子量で約150万以上を示し、平均粒径が小さく、嵩密度が高くかつ粒度分布も狭く、しかも優れた触媒活性を示しており、当該分野の固体触媒成分として極めてバランス良く作用していることを裏付けている。

【0019】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1

<固体触媒成分の調製>窒素ガスで充分に置換され、攪拌機を具備した容量2lの丸底フラスコにジェトキシマ※50

5

重合を行なった。沪別後減圧乾燥したところ、215 gのポリエチレンパウダーが得られた。触媒活性を、重合時間3時間における触媒成分1 g当りのポリマー収量で表すと、28,500 g/g-cat.であった。得られたポリマーの嵩密度は0.35 g/cm<sup>3</sup>であり、積算重量50%で表される平均粒径は160 ミクロンであった。粒度分布の広がり(S PAN)を(D<sub>p</sub>90-D<sub>p</sub>10)/D<sub>p</sub>50(ここでD<sub>p</sub>Xは積算重量X%における粒径を示す)で示した場合、S PAN=0.7であった。また、このポリマーのデカリン(135 °C)中における極限粘度から求めた平均分子量は250万であった。

## 【0021】実施例2

実施例1において調製したジエトキシマグネシウム及びテトラブトキシチタンを含む均一溶液を、n-ヘプタン及び四塩化ケイ素中に滴下する際の攪拌数を400rpmとする以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分の調製及び重合を行なった。得られた結果は表. 1に示すとおりである。

## 【0022】実施例3

実施例1において調製したジエトキシマグネシウム及びテトラブトキシチタンを含む均一溶液を、n-ヘプタン及び四塩化ケイ素中に滴下する際の攪拌数を500rpmとする以外は、実施例1と同様にして固体触媒成分の調製及び重合を行なった。得られた結果は表. 1に示すとおりである。

## 【0023】実施例4

実施例3において得られた固体触媒成分を用い、系内の圧力を5kg/cm<sup>2</sup>・Gとする以外は実施例1に記載の条件にしたがって重合を実施したところ、表. 1に示すような結果が得られた。

## 【0024】実施例5

窒素ガスで充分に置換され、攪拌機を具備した容量2 lの丸底フラスコにジエトキシマグネシウム50 gおよびテトラブトキシチタン60mlを装入して懸濁状態とし、130 °Cで6時間攪拌しながら処理することにより粘度の高い均一溶液を得た。これを90°Cまで冷却後、90°Cに予め加熱したo-キシレン800 mlを加え、1時間攪拌することにより無色透明な均一溶液を得た。この均一溶液90ml \*

表. 1

実施例No.	Ti含有量 (wt%)	触媒活性 (g-PE/g-cat.)	嵩密度 (g/ml)	平均粒径 (micron)	注1)		注2)	
					SPAN	平均分子量		
2	3.2	28,900	0.35	150	0.6	200万		
3	2.9	32,300	0.35	140	0.8	230万		
4	2.9	39,300	0.37	150	0.9	230万		
5	3.8	35,000	0.36	190	0.6	190万		
6	4.2	56,000	0.35	170	1.0	180万		

注1) SPAN=(D<sub>p</sub>90-D<sub>p</sub>10)/D<sub>p</sub>50 ※の算出値

注2) デカリン(135°C)中における極限粘度から※50

\*を、攪拌機を具備した500 mlの丸底フラスコに装入した0°Cのトルエン150 mlおよび四塩化ケイ素50ml中に、系内の温度を0°Cに保ちつつ、300rpmで1時間かけて滴下した。その後、1時間かけて55°Cまで昇温し、1時間反応させることにより白色の微粒状固体組成物を得た。次いで、室温のn-ヘプタン200 mlで5回洗浄し、上澄み液を除去した後、トルエン40mlを加え0°Cに冷却した。この中に、四塩化チタン20mlを1時間かけて滴下し、ジ-n-ブチルフタレートを0.75ml添加した後、3時間かけて110 °Cまで昇温し、2時間処理を行なった。最後に、室温のn-ヘプタン100 mlで7回洗浄することにより固体触媒成分を得た。この固体触媒成分を実施例1と同様の条件でエチレンの重合に供したところ、表. 1に示すような結果が得られた。

## 【0025】実施例6

実施例5における四塩化ケイ素処理時に共存させる炭化水素溶媒として、トルエンの代わりにヘプタン150 mlを使用すること以外は、実施例5と同様にして固体触媒成分の調製及び重合を試みた。得られた結果は表. 1に示すとおりである。

## 【0026】

【発明の効果】本発明によって得られた固体触媒成分を用いてエチレンの重合を行なった場合、平均分子量が150万以上の超高分子量ポリエチレンを高収率で得ることができる。それに加えて、本発明の特徴とするところは、粒径が小さくしかも粒度分布が狭く、かつ嵩密度の高い超高分子量ポリエチレンを得ることのできる高活性固体触媒成分を提供することである。また、触媒調製時における攪拌条件等の変化により粒度分布が著しく影響されることがないため、スケールアップが容易であることや、原料マグネシウム化合物のロスが少ないため、比較的低いコストで固体触媒成分を製造することができる等の利点も有する。

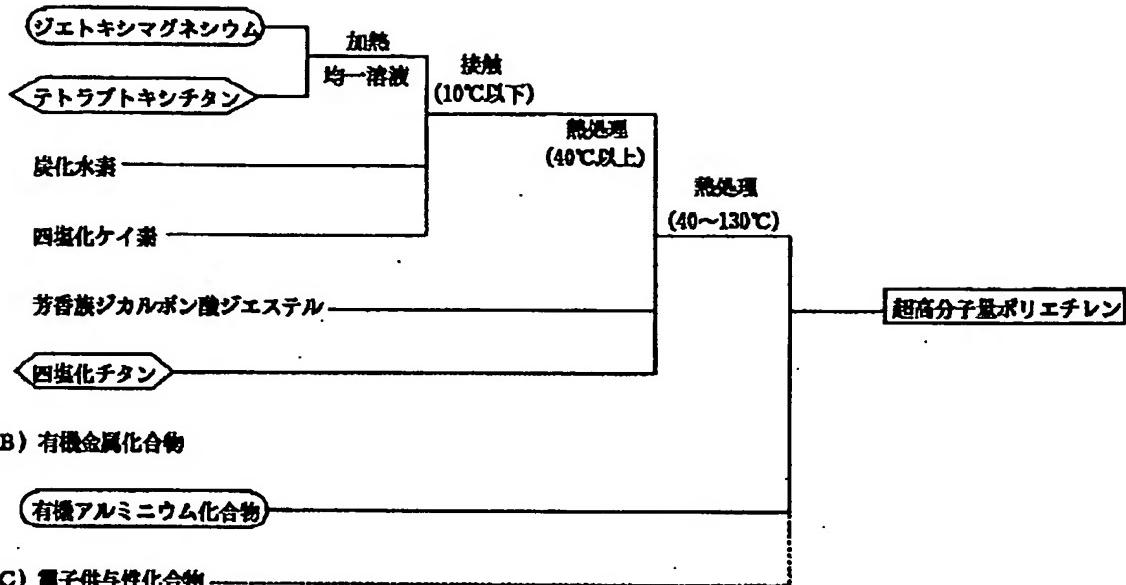
## 【図面の簡単な説明】

【図1】添付第1図は本発明における固体触媒成分の調製工程に関するフローチャートである。

## 【表1】

【図1】

## (A) 遷移金属成分



[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)[Generate Collection](#)[Print](#)

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Nov 16, 1993

PUB-NO: JP405301921ADOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05301921 A

TITLE: SOLID CATALYTIC COMPONENT FOR PRODUCING ULTRA-HIGH-MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

PUBN-DATE: November 16, 1993

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KATAOKA, TAKUO

TERANO, MINORU

MARUYAMA, TAKEYASU

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOHO TITANIUM CO LTD

APPL-NO: JP04131396

APPL-DATE: April 27, 1992

INT-CL (IPC): C08F 10/00; C08F 4/658

## ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the subject catalytic component acting in high activity when used in ethylene polymerization, small in particle size, narrow in particle size distribution, and capable of giving ultra-high-molecular weight polyethylene with high bulk density in high yield.

CONSTITUTION: (A) A homogeneous solution prepared by mixing diethoxymagnesium with tetrabutoxytitanium under heating is brought into contact with silicon tetrachloride in the presence of a hydrocarbon solvent kept at -20 to 10°C, followed by temperature raising to carry out reaction at a temperature of 2 ≤ 40°C but not higher than the boiling point of the hydrocarbon solvent to form a solid composition in the form of fine particles, which is, in turn, brought into contact with titanium tetrachloride in the presence of an aromatic dicarboxylic acid diester and then treated at temperatures ranging from 40 to 130°C, thus obtaining the objective catalytic component.

COPYRIGHT: (C)1993, JPO&amp;Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

**End of Result Set**

[Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Nov 16, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1993-400415

DERWENT-WEEK: 200130

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Solid catalytic component for prepn. of super high mol.wt. polyethylene@ - obtd. by heating di:ethoxy magnesium and tetra:butoxy titanium, catalytic treating in silicon tetra:chloride in presence of hydrocarbon solvent, etc.

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
TOHO TITANIUM CO LTD	TOXI

PRIORITY-DATA: 1992JP-0131396 (April 27, 1992)

[Search Selected](#)  [Search ALL](#)  [Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 05301921 A</a>	November 16, 1993		005	C08F010/00
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 3167418 B2</a>	May 21, 2001		005	C08F004/658

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 05301921A	April 27, 1992	1992JP-0131396	
JP 3167418B2	April 27, 1992	1992JP-0131396	
JP 3167418B2		JP 5301921	Previous Publ.

INT-CL (IPC): C08F 4/658; C08F 10/00; C08F 10/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05301921A

BASIC-ABSTRACT:

Solid catalytic component is prepd. by (1) Heating diethoxy magnesium (a) and tetrabutoxy titanium (b) to form a uniform soln.; (2) Catalytic treatment of the soln. and silicon tetrachloride (d) at -20 deg.C to 10 deg.C with presence of a hydrocarbon solvent, and reaction of 40 deg.C to a boiling pt. of the soln. to form solid beads compsn.; and (3) Catalytic treatment of the bead compsn. and titanium tetrachloride (f) in the co-presence of aromatic dicarboxylic acid diester (e), and treatment at 40-130 deg.C.

Pref. (c) is toluene; and (e) is phthalic acid diester (e.g. dimethyl phthalate, or di-n-butyl phthalate).

USE/ADVANTAGE - Used for polymerisation of ethylene with super molecular wt. together with an organic aluminium cpd. and an electronic donor cpd.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SOLID CATALYST COMPONENT PREPARATION SUPER HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE@ OBTAIN HEAT DI ETHOXY MAGNESIUM TETRA BUTOXIDE TITANIUM CATALYST TREAT SILICON TETRA CHLORIDE PRESENCE HYDROCARBON SOLVENT

DERWENT-CLASS: A17

CPI-CODES: A02-A06B; A02-A06C; A04-G02A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0508P; 0508S ; 0508U ; 0659U ; 1097P ; 1097S ; 1097U ; 1644P ; 1644S ; 1644U ; 5248P ; 5248S ; 5248U ; 5318P ; 5318S ; 5318U ; 5353P ; 5353S ; 5353U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 017 ; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82 ; H0000 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2664 L2506 ; P1150 ; P1161 Polymer Index [1.2] 017 ; ND02 ; B9999 B5094 B4977 B4740 Polymer Index [1.3] 017 ; G2959 D01 D10 D50 D61 F27 F26 Mg 2A D84 G3123\*R D19 D18 D63 F41 E00 E19 ; R01644 G3054 D01 D11 D10 D50 D93 Ti 4B Tr O\* 6A ; R05318 D00 F85 Si Cl 7A ; R05353 G3281 D00 D70 Ti 4B Tr Cl 7A ; R01097 G3123 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D90 F41 E00 E19 ; R00508 G3123 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D93 F41 E00 E19 ; C999 C033 C000 ; C999 C157 ; C999 C248 ; C999 C293 Polymer Index [1.4] 017 ; D01 D68 Al 3A ; R00659 D01 D11 D10 D50 D68 D86 Al 3A ; C999 C124 C113 ; C999 C293 Polymer Index [1.5] 017 ; C999 C135 C113 ; C999 C293

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0037 0055 0058 0061 0064 0067 0076 0079 0139 0142 0145 0166 0169 0172 0205 0227 0239 2048 2049 2054 2057 2061 2066 2067 2093 2172 2585 3207

Multipunch Codes: 017 02- 041 046 047 06- 07& 075 08& 09& 09- 10& 15& 17- 18& 18- 19& 19- 20& 20- 229 260 278 279 280 282 284 285 287 291 344 347 355 57& 575 583 589 688 689 691 724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-178097

[Previous Doc](#)    [Next Doc](#)    [Go to Doc#](#)